



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07326343 A**(43) Date of publication of application: **12.12.95**

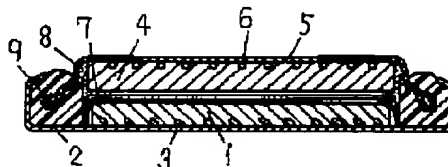
(51) Int. Cl.

H01M 4/02**H01M 4/58****H01M 10/40**(21) Application number: **06116594**(22) Date of filing: **30.05.94**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **YAMAURA JUNICHI
OKUNO HIROMI
KOBAYASHI SHIGEO****(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR
NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY
BATTERY AND ITS MANUFACTURE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture an nonaqueous electrolytic secondary battery excellent in low temperature charging characteristic by combining a plurality of different carbon materials together as negative electrode material.

CONSTITUTION: A working electrode 1 is formed by mixing, for example, 5wt% of styrene-butadiene rubber to a carbon material powder forming the main body as binder, and press-molding it onto a titanium net 3 fixed to the inside of a positive electrode case 2 by spot welding. A counter electrode 3 is formed by pressure welding metal lithium onto a stainless net 6 fixed to the inside of a sealing plate 5 by spot welding. A polypropylene separator 7 is arranged between the working electrode 1 and the counter electrode 3. As the electrolyte, a solution of lithium hexafluoride phosphate dissolved into a mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate. Further, a case 2 and the sealing plate 3 are sealed through a polypropylene gasket 9 between them to provide a completed battery, for example, 20mm in diameter and 1.6mm in height. Thus, a battery excellent in low temperature charging characteristic is manufactured.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-326343

(43)公開日 平成7年(1995)12月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	D		
	4/58			
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-116594

(22)出願日 平成6年(1994)5月30日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 奥野 博美

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

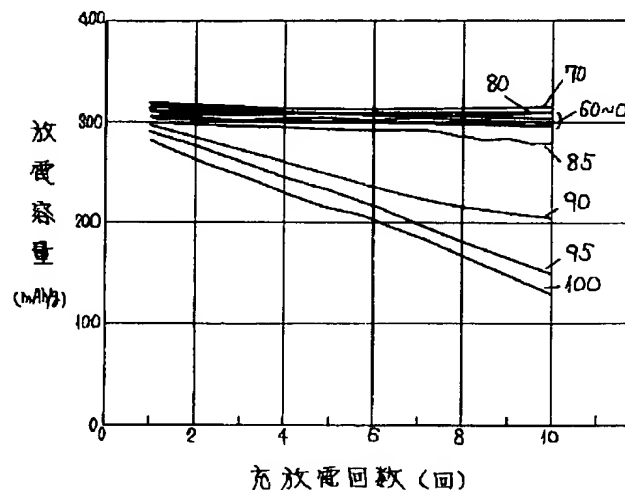
(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池の負極材料およびその製造法

(57) 【要約】

【目的】 負極材料として、少なくとも2種類の異なる炭素材料を組み合わせることにより電池容量、低温充電特性にすぐれた非水電解液二次電池を提供する。

【構成】炭素材の一つは高結晶性の黒鉛群から選ばれた炭素材料であり、他の一つは低結晶性炭素群から選ばれた炭素材料を適切な比率で混合し、これらが互いに融着している負極材料を用いることにより、低温での特性を良好に保つことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】リチウム複合酸化物を活物質とする正極と、非水電解液と、リチウムをインターカレート、デインターカレートできる炭素材料を用いた負極を備えた非水電解液二次電池において、上記負極材料は 2 種類以上の炭素材を含み、少なくとも炭素材の一つは広角 X 線回折法で得られた面間隔 d_{002} が 3.37 \AA 以下で、C 軸方向の単位結晶子の大きさ L_c が 1000 \AA 以上である高結晶性の黒鉛群から選ばれたものであり、少なくとも他の一つは広角 X 線回折法による面間隔 d_{002} が 3.50 \AA 以上で、 L_c が 100 \AA 以下である低結晶性の炭素群から選ばれたものであり、上記、高結晶性の黒鉛に低結晶性の炭素が融着している非水電解液二次電池。

【請求項 2】負極に含まれる炭素材料が、上記高結晶性の黒鉛の群から選ばれた炭素材料を少なくとも 70 重量%以上含み、かつ、上記低結晶性の炭素の群から選ばれた炭素材料を少なくとも 15 重量%以上含む請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】高結晶性の黒鉛およびピッチの粉末を予め混合し、これを不活性雰囲気下、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理することによって得られる上記高結晶性黒鉛と低結晶性炭素からなる複合体を粉碎し、負極材料とする非水電解液二次電池用負極材料の製造法。

【請求項 4】上記ピッチが等方性ピッチであり、そのメソフェーズ含有量が 50% 以下、またはその軟化点が 320°C 以下であることを特徴とする請求項 3 記載の非水電解液二次電池用負極材料の製造法。

【請求項 5】コールタールピッチ、または熱分解重油を $350^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ で熱分解反応させてガス、軽質留分を逸出した後、熔融ピッチ内に析出するメソフェーズ球体およびその集合体を取り除くことにより、その含有量を 50% 以下に制御する非水電解液二次電池用負極材料の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、負極に炭素材料を用いた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池の要望が高い。このような点で非水系電解液二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】最近では、正極の活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 等のリチウム複合酸化物を、負極に炭素材を用いた電池系が注目を集めている。この電池系の特徴は、電池電圧が高いこと、正負極ともにリチウムのイ

ンターカレーション反応を利用していることにあり、負極に金属リチウムを用いていないのでデンドライト状 Li の析出による短絡等もなく、安全性と急速充電が期待できるものである。

【0004】 LiCoO_2 を正極に、炭素材料を負極に用いた電池はすでに商品化されている。その中でも特に負極の炭素材料に黒鉛を用いた電池の場合、反応の電位が比較的金属リチウムに近い高電圧が得られる。また、黒鉛は他の炭素材料と比較して、高密度で、充填性に富んでおり、整然とした結晶層を有している。黒鉛は、理論的に C_6Li (372 Ah/g の容量に相当) まで活物質であるリチウムを結晶の層間に取り込むことができる。そのため、黒鉛を負極材料に利用すれば、高容量でかつ高いエネルギー密度をもつ電池を得ることができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】黒鉛は結晶性が高いほど、理想的な結晶層の構造を有し、これを用いた電池の容量は理論値に近づく。また、反応の電位も金属リチウムの電位に近くなるため、高電圧が期待できると考えられる。現在商品化されているこれらの電池の充電方式は、定電流一定電圧充電方式を用いており、この方法を用いることで 1~2 時間程度の短時間での充電を実現している。

【0006】黒鉛、特に高結晶性の黒鉛を用いた場合、室温付近 ($10^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$) での使用では、充放電特性の悪化等の問題点は認められない。ところが、低温環境下において、充放電を繰り返しているうちに容量が低下し、室温に戻しても容量が回復しない性能劣化が生じる。これらの課題を解決するために、極めて低い電流で充電する方法をはじめ、種々の充電方法が試みられたが、放電容量等の電気的特性と実用性の両面を満足できる有効な充電方法は現在のところ得られていない。

【0007】一方、結晶性が若干低下した黒鉛を使用した場合、低温環境下における充電時の性能劣化は緩和される。しかし、前記の結晶性の高い黒鉛を使用した場合と比較して、容量が小さくなる課題がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】これらの相反する課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、負極の炭素材料として少なくとも 2 種類以上の炭素材料を用いるとよいことを見いだした。

【0009】その一つは、少なくとも広角 X 線回折法により得られた面間隔 d_{002} が 3.37 \AA 以下で、C 軸方向の単位結晶子の大きさ L_c が 1000 \AA 以上である高い結晶性を持つ黒鉛の群から選ばれた炭素材料とする。以下、本明細書では前述した物性を持つ炭素材料を高結晶性黒鉛、もしくは単に黒鉛と呼ぶことにする。

【0010】他の一つは、広角 X 線回折法による面間隔 d_{002} が 3.50 \AA 以上で、C 軸方向の単位結晶子の大

きさ L_c が100 Å以下である結晶性の低い炭素の群から選ばれた炭素材料とし、以下これを低結晶性炭素と呼ぶことにする。これは、原料ピッチを不活性雰囲気、600℃～1000℃で熱処理を施し、炭素化することによって得られる。好ましくは、上記の原料ピッチが等方性ピッチであり、メソフェーズ炭素含有量が50%以下、また軟化点が320℃以下のものがよい。

【0011】メソフェーズ炭素は、コールタールピッチもしくは熱分解重油を350℃～550℃に加熱し、熱分解反応でガス、軽質留分を逸出する。その後、熔融ピッチ中に析出するメソフェーズ球体、またはその集合体を分離収集する。この方法は、上記の原料ピッチからメソフェーズ球体またはその集合体を取り除いた後、熔融ピッチの残渣をメソフェーズ含有量の低いピッチとして使用できるため、副産物を有効的に利用することができる。

【0012】上記2種類の炭素材料の混合は、高結晶性黒鉛の粉末と低結晶性炭素の粉末を単に混合する方法でも十分な効果を得られるが、好ましくは、高結晶性黒鉛の粉末と上記原料ピッチの粉末を予め混合し、不活性雰囲気において600℃～1000℃で熱処理を行い、これによって得られる高結晶性黒鉛の粉末に低結晶性炭素が融着した炭素材料を粉碎し、負極炭素材料とする。

【0013】また、これら炭素材料の混合比は高結晶性黒鉛の群から選ばれた炭素材料を少なくとも70重量%以上含み、かつ低結晶性炭素の群から選ばれた炭素材料を少なくとも15重量%以上含むものである。

【0014】ところで、異なる2種類の炭素材料を混合する技術に関しては、いくつかの報告がある。例えば、本発明とは異なる非晶質炭素に関するものであるが、主体となる炭素の表面を非晶質炭素で覆い、電解液の分解を抑制した特開平4-368778号公報や、予めリチウムをドーブした黒鉛化炭素材料に非黒鉛化炭素を混合した特開平4-332465号公報、炭素材料の形状を限定した特開平4-155776号公報がある。さらに、特開平4-196055号公報の粉末状炭素と炭素繊維の組み合わせや、米国特許5,028,500明細書で提示された単一粒子内に高結晶性部分と低結晶性部分を合わせ持つ炭素材料を用いると共にカーボンブラックを混入させる技術などがある。

【0015】しかし、本発明は上記のように異なる2種類の炭素材料を混合するところに特徴があるのではなく、むしろ限定した炭素材料の物性とその組み合わせに特徴を持つものであって、電池容量、低温充電特性ともに優れた非水電解液二次電池を提供するものである。

【0016】

【作用】負極材料として高結晶性黒鉛を用いた場合、その低温環境下における充放電容量の低下は、充電時に黒鉛表面に金属リチウムが析出することに起因している。反応電位が金属リチウムの電位に近い場合、低温環境下

で分極し、容易にリチウムの析出電位に達してしまう。さらに黒鉛表面に析出したリチウムは、極板から脱落して、充放電を繰り返す度に失われる。そのため充放電回数が増えるにつれて電池容量は減少する。

【0017】一方、黒鉛の結晶性を低下させると、反応電位が貴にシフトし、リチウム析出電位に到達しづらくなるが、電池容量が著しく低下する。本発明では、黒鉛の高容量特性を残したまま、低温域での電池の充電においてリチウムの析出を抑制する。

10 【0018】本発明における低結晶性炭素は、非晶質炭素ではなく、面間隔 d_{002} が3.50 Å以上で、C軸方向の単位結晶子の大きさ L_c が100 Å以下であることから、むしろ結晶性を持った微細粒子の集合体であることがわかる。この炭素は、ピッチを600℃～1000℃で焼成する事により得られる。特に原料として等方性ピッチを用いた場合、微細粒子の配向が等方的になり、一層効果的である。

20 【0019】これらの低結晶性炭素は、充電時にリチウムをインターカレートする速度がきわめて速い。リチウムが析出する前に、この炭素がリチウムを取り込み、固相内を速やかに移動して高結晶性黒鉛中に直接リチウムを供給すると考えられる。したがって、高結晶性黒鉛表面でのリチウムの析出が抑制され、低温充電特性の向上につながる。

【0020】さらに、黒鉛と混合した後に前述したピッチの炭素化を行うと、極板抵抗の低下、充填性の向上等がみられた。詳しくは後述するが、これは黒鉛に低結晶性炭素が密着した形が得られたためである。

【0021】

30 【実施例】以下、図面とともに本発明の実施例を説明する。

【0022】本発明の実施例として、コイン型電池を作製して、その評価を行った。図1はコイン型電池の縦断面図である。作用極1は、主体をなす炭素材料粉末に、スチレンブタジエンラバー(SBR)を結着材として5重量%混合し、これを正極ケース2の内側にスポット溶接で固定したチタンネット3上にプレス成形したものである。また、対極4は、封口板5の内側にスポット溶接で固定したステンレス鋼ネット6上に金属リチウムを圧着したものである。また、ポリプロピレン製のセパレータ7を作用極1と対極4との間に配した。電解液には、1モル/lの6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を炭酸エチレン(EC)と炭酸ジエチル(DEC)の混合溶媒中に溶かしたものを用いた。ケース2と封口板5は、両者間にポリプロピレン製のガスケット9を介して密封し、直径20mm、高さ1.6mmの完成電池とした。

【0023】ところで、本実施例で用いた試験電池は、作用極に負極用の炭素材料を用いた。そのために、電池電圧が下がる方向(炭素材料中にリチウムがインターカ

レートする反応)が充電となり、電池電圧が上がる方向(炭素材料からリチウムがデインターカレートされる反応)が放電となる。

【0024】最初に黒鉛選択のために、高結晶性黒鉛として日本黒鉛(株)製の人造黒鉛SP10、SP20等入手し、試験用電池を作製、容量の確認を行った。室温(20℃)において、0.5mA/cm²の定電流で、充電終止電圧を0V、放電終止電圧を1.5Vとした。その結果、面間隔d002が、3.37Å以下でLc1000Å以上の結晶パラメータを有する黒鉛が、安定して320mAh/g以上の高容量を示すことを見いだした。少なくとも黒鉛においては結晶性の高い素材を用いれば、高容量を得ることができる。なお、容量的に有望な黒鉛としては、日本黒鉛(株)製のSP10、SP20及びロンザ(株)製のKS44、KS25、KS15等があった。

【0025】高結晶性黒鉛として上記のロンザ(株)製KS25、および後述する低結晶性炭素材を用いて試験電池を作製し、0℃の環境下で充放電試験を行った。この時、充電は室温で得られた容量に相当する電気量を定容量充電し、放電は終止電圧を1.5Vに設定し、いずれも0.5mA/cm²の定電流で充放電を行った。

【0026】図2にKS25を用いた電池の充電電圧曲線を示す。充電中に電池電圧は0Vを下回り、その後は負の値を示した。また充放電を繰り返すことによって図3に示したように黒鉛の放電容量は、10回繰り返した後では、初期の半分以下となった。これを分解したところ、金属リチウムが黒鉛の作用極の表面全体を覆うような形で析出していた。

【0027】次に、低結晶性の炭素材料についての検討を行った。低結晶性炭素の原材料としていくつかのピッチ材を入手し、それぞれ500℃から2000℃の焼成温度で炭素化した。また、比較のためにポリアクリロニトリル(PAN)系樹脂、ポリアミド(PA)系樹脂を同様に500℃~2000℃の焼成温度で炭素化した、いわゆる非晶質炭素についても検討を加えた。前述した高結晶性黒鉛の場合と同様に試験電池を作製し、室温での容量評価を行った。ピッチ材の焼成では、等方性ピッチと呼ばれる比較的メソフェーズ含有量の低いもの、あるいは軟化点が低い素材を600℃~1000℃で焼成した炭素材が300mAh/g以上の高容量を示した。

【0028】そこで、これら高容量を示したピッチ材のメソフェーズ含有量と軟化点を測定した。その結果、メソフェーズ含有量が50%以下、または軟化点が320℃以下のものが特に優れていることがわかった。なお、メソフェーズ含有量が50%を超えるもの、および軟化点が320℃を超えるものの容量は、100~200mAh/g程度であった。一方、樹脂を焼成した炭素材料の容量は、いずれも100mAh/g以下であった。

【0029】さらに、これらの材料について0℃の環境

下での充放電試験を、上記の高結晶性黒鉛の場合と同様の条件で行った。その結果、いずれの材料も充電中に0Vを切り、負の電圧を示した。

【0030】低結晶性炭素材の代表的な結果として、等方性ピッチの800℃炭化品についての充放電回数と放電容量の変化を図3にあわせて示す。充放電を繰り返して行っても容量に大きな変化は認められない。前述したように高結晶性黒鉛を用いた場合、リチウムの析出が生じていたが、低結晶性炭素材については確認できなかった。負の電圧を示したにもかかわらずリチウムの析出が見られないのは、リチウムの析出反応の過電圧が高く、かつリチウムの吸蔵反応の速度が速いことによると考えられる。特に等方性ピッチを600℃~1000℃で焼成した炭素材は、前述したように300mAh/g以上の高容量を示し、この材料のみで負極を構成し、LiCoO₂正極と組み合わせると、高容量の実用的な電池が得られる。

【0031】図4に、低結晶性炭素と黒鉛の室温での放電曲線を示す。これからわかるように黒鉛と比較して、低結晶性炭素の放電反応電位は貴であり、かつ平坦性がない。このことから、低結晶性炭素を負極に用いて、これと正極と組み合わせた電池では、作動電圧が低くなってしまう欠点がある。

【0032】しかし、本発明の黒鉛材料との混合においては、電池の容量確保の観点からも、また多量のリチウムを含んでもリチウム析出に至らないことを考慮すると、少なくとも容量が大きい低結晶性炭素材を選択する方が有利であることは明かである。

【0033】さらに、本発明の負極材料として上記2種類の炭素材を併用する効果を立証するための検討を行った。前述したように高結晶性の黒鉛は、電池容量的に優れていたため、本実施例ではその中のロンザ(株)製のKS25を用いて検討した。また、低結晶性炭素材には、等方性ピッチを800℃で炭素化した材料(室温での放電容量315mAh/g)を用いた。図4から明らかなように高結晶性の黒鉛と低結晶性の炭素とでは、電圧プロフィールが大きく異なる。

【0034】一般的に、電圧プロフィールの異なる材料を共存させた場合の電圧プロフィールはその混合比に応じて合成した形となる。従って、電池の室温における電圧特性の観点からは黒鉛の比率が高い方が好ましく、低温充電特性の観点からは低結晶性炭素材料の比率が高い方が好ましいことが予想される。

【0035】上記2種類の炭素材を用いて混合比の異なる試料を準備し、上記試験用電池を作製した。これら電池の室温における容量、電圧プロフィールおよび低温充電特性を評価し、混合比率がおおよそ負極特性の影響について検討を行った。その結果、室温における放電容量は、黒鉛と低結晶性炭素の各単独使用における容量を基準とし、2種類の材料の混合比に応じた平均値となっ

た。

【0036】次に、混合比率の異なる材料についての放電電圧プロフィールを図5に示す。この図において、各々の曲線上の（ ）内に示した値は混合炭素材料中に占める黒鉛の割合であり、残り（100%からの差分）が低結晶性炭素の重量比率に相当する。図5から明らかなように、黒鉛の比率が70重量%を下回ると、低結晶性炭素材料の電圧プロフィールの影響が見られるようになる。黒鉛量の低下にともなって電圧プロフィールは低結晶性炭素単独の形状に近づいていく。逆に、黒鉛の比率が70重量%以上の場合、電圧プロフィールは黒鉛にきわめて類似したものになり、黒鉛と低結晶性炭素との比率の変化による差異も少ない。このように電圧プロフィールは黒鉛比率70重量%を境に黒鉛依存型と低結晶性炭素依存型とに分類することができる。実際の電池への応用を想定した場合、電圧特性の観点から黒鉛比率は少なくとも70重量%以上であることが望ましい。

【0037】続いて、上記の各試料の低温充電特性について、室温で求めた容量を定容量充電する方法により検討した。図6は黒鉛比率が充放電回数と放電容量に及ぼす影響についてを示す。図6からも明らかなように、黒鉛の比率が85重量%を越えると充放電の繰返しにつれ、容量が低下する現象が起こり始め、さらに黒鉛比率が増えると容量の低下率が大きくなる。一方、85重量%以下では容量低下はほとんど見られない。従って、容量低下を抑制する効果をもつ低結晶性炭素材料の含有比率は、少なくとも15重量%以上であることが望ましい。これらの結果から、少なくとも放電電圧プロフィールを満足し、かつ低温充電特性を満足する黒鉛と低結晶性炭素との最適な混合比率が存在する事がわかった。

【0038】上記検討における黒鉛と低結晶性炭素との混合は、粉末を回転羽根の付いたミキサー（ミルや家庭用ミキサー等）を用いて行った。異種の粉末を混合する際に混合方法が特性に影響を与えることは周知の事実である。そこで混合方法についても検討するために、高結晶性の黒鉛と低結晶性の炭素の粉末を種々の方法を用いて混合した。しかし、混合する方法を単に変えただけでは、十分に時間をかけて混合を行うことにより、その後の特性に影響を与えることはなかった。そこで、予め黒鉛と等方性ピッチとを混合しておき、黒鉛の存在下で等方性ピッチの炭素化を行った。ピッチの黒鉛化過程は高温で行われるが、黒鉛は本発明のピッチの炭素化温度程度ではその物性は変化せず、従って最終的には黒鉛と *

* 低結晶性炭素の混在した形となり、電極材料に用いた際にはその電気抵抗が低くなることを見いだした。電極の電気抵抗の低下は電池の内部抵抗の低下につながり、電圧特性の点からは効果的である。これはピッチが、炭素化過程において熔融状態になった時に黒鉛に付着し、その状態でそのまま炭素化して融着するため、黒鉛と低結晶性炭素との間の接触が強固になり、粒子間の接触抵抗の低減に寄与したと考えられる。さらにこの方法により調整した炭素材は、それぞれの粉末を単に混合したものと比較して嵩密度が高くなる傾向がある。その結果、負極極板の充填効率が高まり、より多くの活物質を用いることができる。

10 【0039】次にこの方法により得られた炭素材を用い、上記と同様の試験を行った。その結果、高い再現性で上記とほぼ同じ結果が得られた。特に、低温充電特性においては、極板抵抗の影響と考えられるが、分極が減少し、さらに電池特性が改善された形となった。

【0040】

20 【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明では放電特性だけでなく、充電特性、特に低温環境下でも容易に充電できる実用上きわめて有効な非水電解液電池を提供しうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いたコイン型電池の縦断面図

【図2】黒鉛の充電電圧挙動を示す図

【図3】低温充放電回数と放電容量との関係を示す図

【図4】黒鉛と低結晶性炭素材の放電電圧挙動を示す図

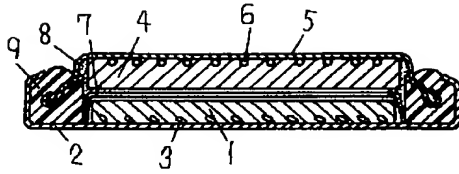
30 【図5】本発明における炭素材料からなる負極の放電電圧挙動の比較図

【図6】本発明における炭素材料負極の低温充放電回数と放電容量との関係を示す図

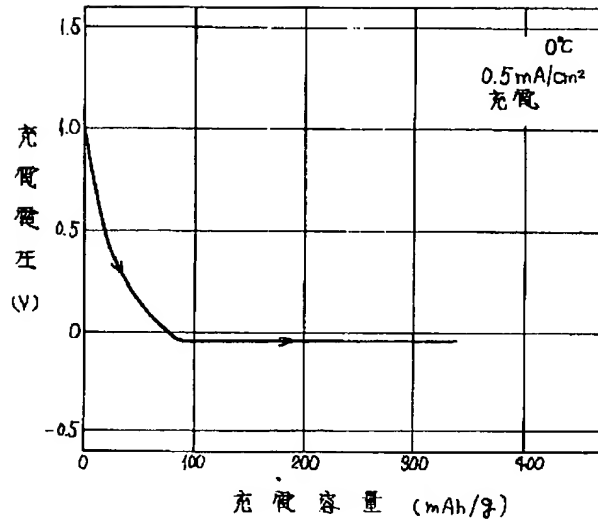
【符号の説明】

- 1 作用極
- 2 正極ケース
- 3 チタンネット
- 4 対極
- 5 封口板
- 6 ステンレスネット
- 40 7 セパレータ
- 8 電解液
- 9 ガasket

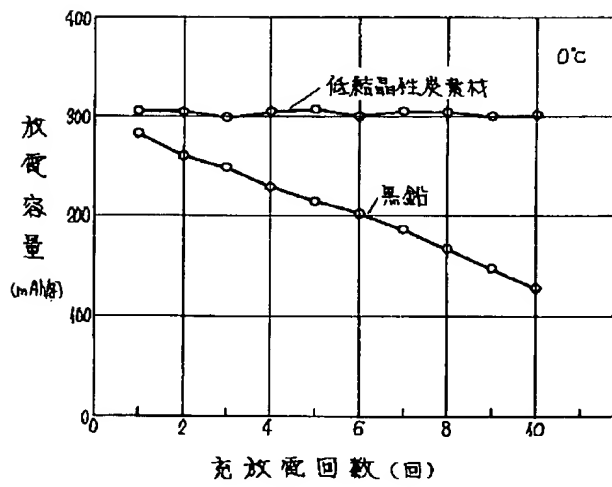
【図1】



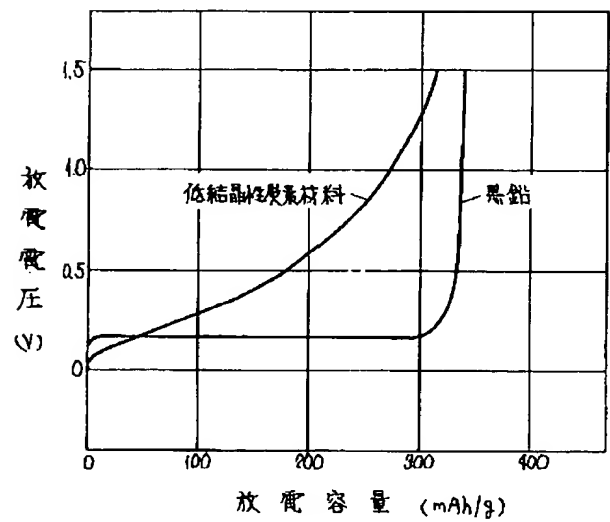
【図2】



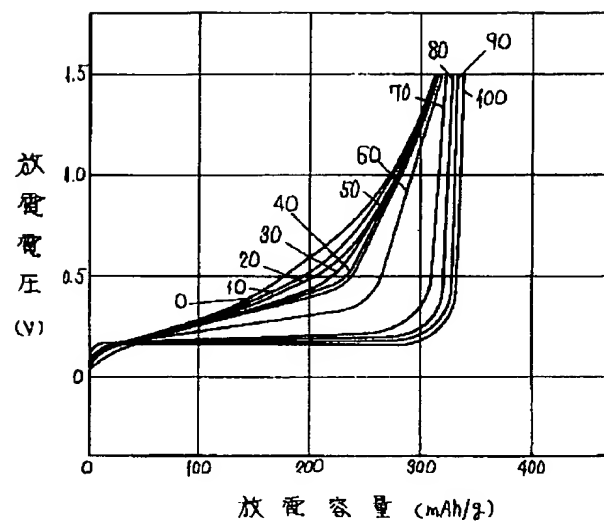
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

